

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08B 5/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52058
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01481		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 2000 (23.02.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 09 230.3 3. März 1999 (03.03.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRODE AG [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOPPE, Lutz [DE/DE]; Am Badeteich 8, D-29664 Walsrode (DE). LOHRIE, Martin [DE/DE]; Benzen 49, D-29664 Walsrode (DE). RIECHARDT, Lutz [DE/DE]; Sudetenstrasse 11, D-29664 Walsrode (DE). TANNEBERGER, Holger [DE/DE]; Meisenweg 5, D-29683 Fallingbostal (DE).			
(74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).			
(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPACTED FREE-FLOWING RAW MATERIALS FOR VARNISH			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERDICHTETER RIESELFÄHIGER LACKROHSTOFFE			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for producing compacted free-flowing raw materials for varnish, characterized in that the water-wet or alcohol-wet raw material is pressed through a female die provided with holes.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung verdichteter rieselfähiger Lackrohstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß der wasser- oder alkoholfuchte Lackrohstoff durch eine mit Löchern versehene Matrize gedrückt wird.			

Best Available Copy

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung verdichteter rieselfähiger Lackrohstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verdichteter rieselfähiger wasser- oder alkoholfeychter Nitrocellulose durch ein Hindurchdrücken derselben durch eine mit Löchern versehene Platte.

Niedrigveresterte Nitrocellulosen mit bis zu 12,6 % Stickstoffgehalt, die vorwiegend in der Lackindustrie Verwendung finden, werden durch Veresterung von Cellulosen mit Nitriersäuren, die gewöhnlich aus einem Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser bestehen, hergestellt.

Nachdem die Nitriersäure, meist durch intensive Wasserwäsche, entfernt und durch einen thermischen Abbauprozess die gewünschte Molmasse der Nitrocellulose eingestellt wurde, muß zur Vermeidung von Selbstentzündung die so gewonnene Nitrocellulose, die von fasriger Struktur ist, phlegmatisiert werden. Hierzu finden unterschiedliche Phlegmatisierungsmittel Verwendung.

Neben dem Einmischen von Weichmachern ist die Anfeuchtung der Nitrocellulose mit Alkoholen und/oder Wasser das gebräuchlichste Verfahren. Die Nitrocellulosen werden üblicherweise mit Feuchtigkeitsgehalten der Alkohole (wie z.B. Ethanol, Isopropanol oder Butanol) und/oder Wasser von 30 bzw. 35 % in den Handel gebracht. Wird ein Anfeuchtungsgrad von 25 % unterschritten, sind diese niedrigveresterten Nitrocellulosen aufgrund des gestiegenen Gefährdungspotentials als „Explosive Stoffe“ zu behandeln (recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 10. Auflage der Vereinigten Nationen (1997)).

Die faserförmigen Nitrocellulosen weisen aufgrund ihrer wolleartigen Struktur Schüttgewichte im Durchschnitt zwischen 250 und 350 g/l auf. Für den Versand solcher Produkte wirkt sich die niedrige Schüttdichte ungünstig auf die Verpackungs- und Versandkosten aus. Dem begegnet man, indem die faserige Nitrocellulose in dem Verpackungsgebilde, wie z.B. einer Trommel oder einem Karton, gestampft

wird. Auf diese Weise erhöht man zwar das Schüttgewicht, verschlechtert aber gleichzeitig die Rieselfähigkeit der Nitrocellulose. Dies führt zu einem erhöhten Arbeitsaufwand beim Entleeren der Nitrocellulosegebinde.

- 5 Es ist ein Prozeß zur Behandlung faseriger Nitrocellulosen bekannt, um sie für den Transport und die Lagerung sicherer zu machen (GB-B-871 299). Zur Verdichtung wird auf die feuchte, faserige Nitrocellulose eine sie komprimierende Kraft $P = 2M + 6400$ ausgeübt, wobei P die Kraft in pound per square inch und M die mittlere Faserlänge der Nitrocellulose in microns ist. Die Kraft, vorzugsweise zwischen
10 15.000 und 17.000 psi (1.110-1.196 Kp/cm²), wird durch zwei ohne Abstand arbeitende gegenläufige Walzen aufgebracht.

- Die so erhaltene, blattartige Nitrocellulose muß anschließend in einem Aggregat in kleinere Stücke gebrochen werden. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist – neben
15 den hohen Investitions- und Betriebskosten – das Entfeuchten der Nitrocellulose während der Walzenverdichtung. In der GB PS 871 299 weisen alle beispielhaft erhaltenen verdichteten Nitrocellulosen einen Anfeuchtungsgehalt unter 25 % auf und sind folglich Explosivstoffe. Die Praxis hat gezeigt, daß bei der Walzenverdichtung unter Einwirkung der hohen Drücke es zu Selbstentzündungen
20 kommt, die eine Gefahr für Mensch und Apparatur darstellt, zumal sich im Walzenspalt immer eine größere Menge Nitrocellulose befindet.

- Ein ähnliches Verfahrensprinzip wird in der US PS 5 378 826 beschrieben. Auch hier gelten die o.g. Nachteile.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung verdichteter rieselfähiger Nitrocellulose zur Verfügung zu stellen, welches das Entfeuchten der Nitrocellulose vermeidet.

- 30 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß verdichtete Nitrocellulose auch dadurch erhalten werden kann, daß in einem Kollergang die umlaufenden Koller

(Räder), die auf einer mit Löchern versehenen Matrize (Platte) laufen, die angefeuchtete Nitrocellulose durch die Löcher (z.B. Bohrungen) der Matrize drücken (s. Fig. 1). Der Lackrohstoff Nitrocellulose wird dadurch verdichtet. Unterhalb der Matrize ist eine Abscherrvorrichtung, mit der die granulatartigen Formlinge auf die gewünschte Länge gebracht werden. Die Querschnittsform der Formlinge wird durch die Form des Lochquerschnitts bestimmt.

Hervorzuheben ist, daß unter Einhaltung bestimmter Verfahrenspartner fast keine Entfeuchtung der eingesetzten Nitrocellulose stattfindet und diese somit nicht in den Explosivstoff-Bereich unter 25 % Anfeuchtung kommt.

In dem Kollergang läuft wenigstens 1 Koller. Üblich sind 2 Koller; es können aber auch mehr als 2 Koller sein. Dies hängt von der Größe des Aggregates und dem Durchmesser der Koller ab. Das erhaltene verdichtete Material kann hart (mit scharfen Kanten) bis weich (leicht mit den Fingern zerdrückbar) sein.

Es ist aber auch möglich, daß auf einer geraden mit Löchern versehenen Matrize ein Rad bei der Hin- und Herbewegung die angefeuchtete Nitrocellulose durch die Matrize drückt und dabei verdichtet.

Für die Konsistenz der verdichteten Nitrocellulose ist bei kreisrunden Löchern in der Matrize das Preßverhältnis P verantwortlich. P ist definiert als Verhältnis der Länge der Bohrung zum Durchmesser der Bohrung in der Matrize:

$$P = \frac{\text{Länge der Bohrung}}{\text{Durchmesser der Bohrung}}$$

Das Preßverhältnis P sollte zwischen 0,5 und 5,0, bevorzugt zwischen 0,5 und 3,0 liegen.

Es ist auch möglich, daß die Löcher in der Matrize einen quadratischen, rechteckig, ovalen oder unregelmäßig geformten Querschnitt aufweisen. Wieviele Löcher pro Flächeneinheit der Matrize vorhanden sind, hängt von der Stabilität der Matrize ab. Durch die Verdichtung ist es möglich, das Schüttgewicht der eingesetzten Nitrocellulose um ein Vielfaches zu steigern und dadurch ein freifließendes (rieselfähiges) Material zu erhalten.

Das unverdichtete Material wird über ein Dosiergerät (wie z.B. Schnecke, Band) in den Kollergang gegeben. Es ist auch möglich, den Kollergang zu inertisieren, z.B. mit Stickstoff oder Kohlendioxid. Folgende Beispiele sollen das Verfahren beschreiben, aber nicht begrenzen.

Figur 1:

- (1): Antriebswelle
- (2): Koller
- (3): Matrize mit Löcher
- (4): Abscherr-Vorrichtung
- (5): Gehäuse
- d: Bohrungsdurchmesser
- e: Bohrungslänge
- D_K: Kollerdurchmesser
- B: Kollerbreite
- D_M: Matrizendurchmesser

Beispiel 1

Nitrocellulose der Norm A 30, angefeuchtet mit 34,6 % Ethanol, wird kontinuierlich mit 210 kg/h in den Kollergang gegeben (Matrizendurchmesser: $D_M = 175$ mm, Kollerdurchmesser: $D_K = 130$ mm, Kollerbreite: $B = 27$ mm, Kollerzahl: 2, Antriebswellendrehzahl = 150 min). Das Preßverhältnis betrug 2 (Lochdurchmesser: $d = 6$ mm, Lochform: kreisrund, Länge der Bohrung: $l = 12$ mm). Der Abstand der Abschervorrichtung zur Unterseite der Matrize betrug 20 mm. Die verdichtete Ware hat eine Feuchtigkeit von 34,2 % und ein Schüttgewicht von 578 g/l. Die Formlinge blieben auch nach einer achtwöchigen Lagerung in einer 110-l-Trommel rieselfähig.

Beispiel 2 – 7

Die Beispiele wurden gemäß Beispiel 1 ausgeführt. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel	NC	Anfeuch- tungsmittel	Feuchte		Durchsatz	Schüttgewicht		Matrize			Antriebswellen Drehzahl (min ⁻¹)	
			vor (%)	nach (%)		Feucht-NC (kg/h)	vor (g/l)	nach (g/l)	D (mm)	L (mm)		P
1	A 30	Ethanol	34,6	34,2	210		383	578	6	12	2	150
2	E 27	Ethanol	32,4	31,5	116		253	565	6	12	2	150
3	E 22	Ethanol	32,0	31,7	130		196	556	10	20	2	150
4	E 34	Ethanol	34,1	31,9	332		438	602	10	20	2	150
5	E 24	Isopropanol	35,2	35,0	190		191	556	8	16	2	150
6	A 27	Ethanol	30,9	30,4	133		380	539	6	6	1	150
7	E 22	Ethanol	32,8	31,7	57		196	526	6	6	1	201

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung verdichteter rieselfähiger Lackrohstoffe auf der Basis von Nitrocellulose, dadurch gekennzeichnet, daß der wasser- oder alkoholfeuchte Lackrohstoff durch eine mit Löchern versehene Matrize gedrückt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Preßverhältnis P

$$P = \frac{\text{Länge der Bohrung}}{\text{Durchmesser der Bohrung}} = 0,5 - 5,0, \text{ vorzugsweise zwischen } 0,5 \text{ und } 3,0 \text{ beträgt.}$$

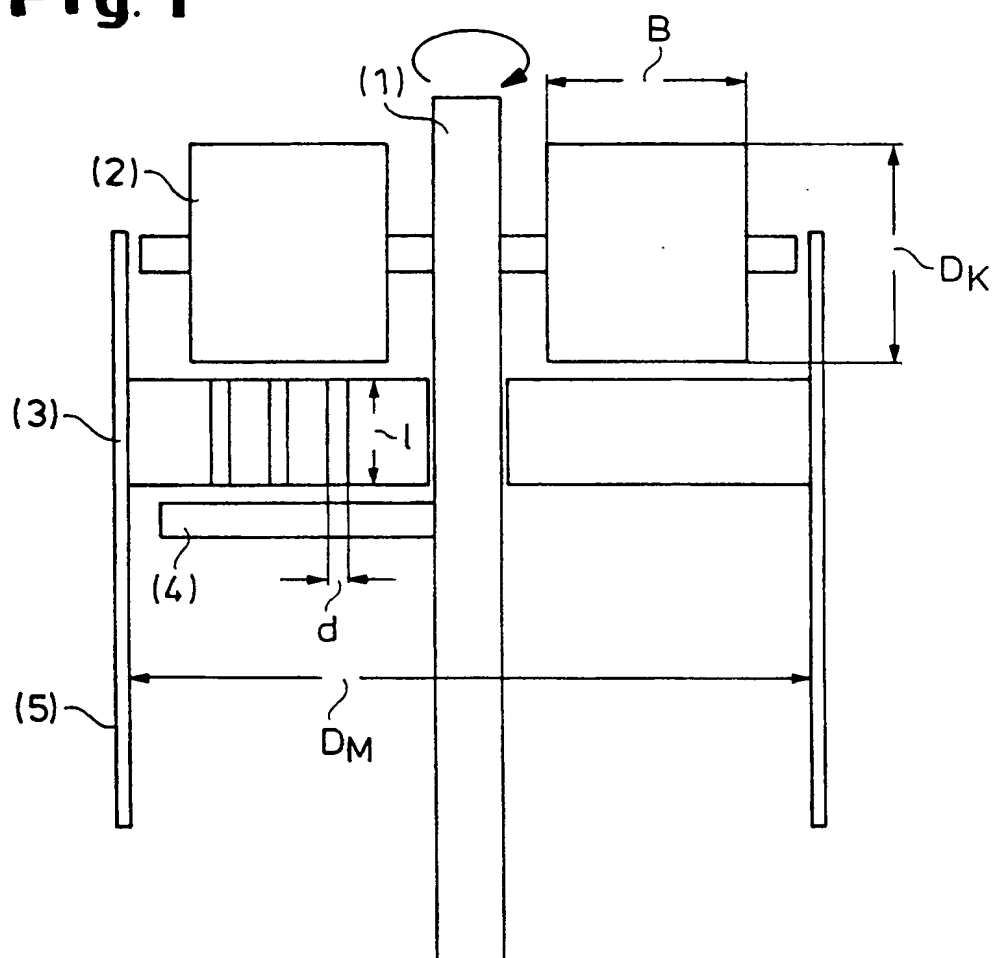
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lackrohstoff durch die Matrizenlöcher mittels einem oder mehrere umlaufende Koller gedrückt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lackrohstoff durch die Matrizenlöcher mittels eines oder mehrerer oszillierender Räder gedrückt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der verdichtete Lackrohstoff unterhalb der Matrize in Stücke gewünschter Länge abgeschernt wird.

6. Verfahren zur Hersteller granulatartiger Lackrohstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die als Lackrohstoff eingesetzte wasserfeuchte oder alkoholfeuchte Nitrocellulose einen Stickstoffgehalt $\leq 12,6$ % aufweist.

7. Verdichteter rieselfähiger Lackrohstoff auf der Basis von Nitrocellulose, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 00/01481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B C06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 871 299 A (DU PONT DE NEMOURS) 28 June 1961 (1961-06-28) cited in the application claims 1-10	1-7
A	EP 0 137 357 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 17 April 1985 (1985-04-17)	1-6
X	page 6, line 1 - line 20; claims 1-4	7
A	US 5 378 826 A (HOPPE LUTZ ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) cited in the application claims 1-4	1-6
A	EP 0 084 153 A (NITROCHEMIE GMBH) 27 July 1983 (1983-07-27) claim 1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2000

Date of mailing of the international search report

13/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Int. Application No

PCT/EP 00/01481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 871299	A	NONE	
EP 0137357	A	17-04-1985	
		DE 3334823 A	04-04-1985
		DE 3468222 D	04-02-1988
		JP 5021141 B	23-03-1993
		JP 60096621 A	30-05-1985
		US 4590019 A	20-05-1986
US 5378826	A	03-01-1995	
		DE 4225761 A	10-02-1994
		CZ 9301499 A	16-03-1994
		DE 59309076 D	26-11-1998
		EP 0582142 A	09-02-1994
		ES 2121905 T	16-12-1998
		HU 66158 A,B	28-09-1994
EP 0084153	A	27-07-1983	
		DE 3200062 A	14-07-1983
		ES 518753 D	16-10-1983
		ES 8400122 A	01-01-1984

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)